

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-123812

(43)Date of publication of application : 16.05.1989

(51)Int.Cl.

C08F255/02
 //(C08F255/02
 C08F220:32)
 (C08F255/02
 C08F222:06)

(21)Application number : 62-282796

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.11.1987

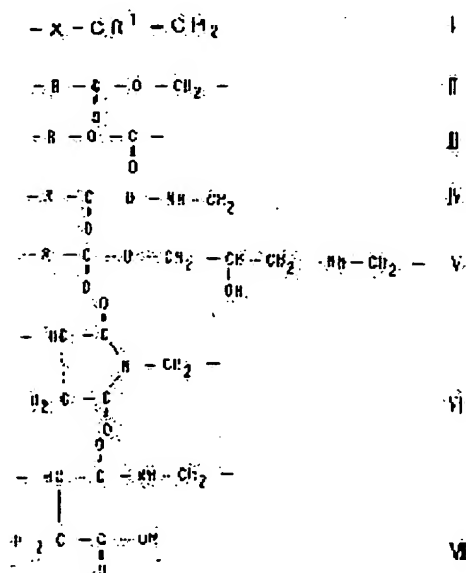
(72)Inventor : KINOSHITA TATSUO
MINAMI SHUJI

(54) LIQUID MODIFIED COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the above copolymer which can give a cured product excellent in water and impact resistances, by bonding a specified group with a liquid ethylene/olefin copolymer.

CONSTITUTION: A graft copolymer obtained by graft-polymerizing a liquid ethylene/olefin copolymer with an unsaturated alcohol, an unsaturated oxirane compound, an unsaturated carboxylic acid or its derivative in the presence of a peroxide is reacted with (meth) acrylic acid, allylamide or the like at 20W150° C for 20minW5hr to obtain a liquid modified copolymer (A) having a molar ratio of the ethylene component units to the olefin component units of 20:80W80:20, 2W80pts.wt., per 100pts.wt. copolymer, groups of formula I [wherein R1 is H or CH3, X is a group of formula IIWVII, R is -(CH2)n-, and n is 2W20] in the side chains and an intrinsic viscosity of 0.01W0.5dl/g (in decalin at 135° C). 100pts.wt. component A is mixed with 0.1W10pts.wt. photopolymerization initiator (B) (e.g., benzophenone).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

English Translation of JP 01-123812 A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-TranSer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings and tables are not translated.
-

2. Claims

1) An ethylene ingredient unit and number of carbon atom comprise 3-20 α - olefin, it is liquid degeneration copolymer having radical presented in formula - X - CR1 = CH2 by side-chain and,

(a) In the expression, R1 is H or CH3, X

Or

It attends, and there is,

(R is - (CH2) - n, and, here, n is 2-20.)

(b) There being mole ratio with an ethylene ingredient unit and a α - olefin ingredient unit in the range of from 20:80 to 80:20,

(c) Content of the - X - CR1 = CH2 basis in the copolymer being 2-80 part by weight per 100 polymer part by weight,

(d) Limiting viscosity $[\eta]$ measured in 135 degrees Celsius decalin of the polymer is liquid property modification copolymer including a thing in a range of 0.01-0.5dl/g.

2) A (I) ethylene ingredient unit and number of carbon atom comprise 3-20 α - olefin, it is liquid degeneration copolymer having radical presented in formula - X - CR1 = CH2 by side-chain and,

(a) In the expression, R1 is H or CH3, X

Or

It attends, and there is,

(R is - (CH2) - n, and, here, n is 2-20.)

(b) There being mole ratio with an ethylene ingredient unit and a α - olefin ingredient unit in the range of from 20:80 to 80:20,

(c) Content of the - X - CR1 = CH2 basis in the copolymer being 2-80 part by weight per 100 polymer part by weight,

(d) The copolymer that limiting viscosity $[\eta]$ measured in 135 degrees Celsius decalin of the polymer denatures liquid in a range of 0.01-0.5dl/g.

(II) Photoinitiator,

The liquid property modification copolymer composition which is a かななることを characteristic and ultraviolet cure possibility to do.

3. detailed description of the invention

Field of the invention

The present invention is related to liquid degeneration copolymer composition including new liquid property modification copolymer and this liquid property modification copolymer. Even more particularly, the liquid degeneration copolymer composition which can stiffen by ultraviolet irradiation including coating compositions, bonding adhesive, the liquid degeneration copolymer which can show superior ability for use with ceiling materials and this liquid degeneration copolymer is related to in detail.

In fields such as a background of the invention of invention and the problems

before, coating compositions, bonding adhesive, ceiling materials, a thing of solvent was mainly used, but in late years, from the viewpoint of labor hygiene, air pollution, malodor, requirement of society for fires or energy saving, development of coating comprising no solvent oligomer of photocoagulation pattern ultraviolet cure type in particular, adhesive or sealing materials is expected.

Coating compositions of such an ultraviolet cure type, bonding adhesive or ultraviolet cure pattern acryl system oligomer various for ceiling materials is conventional and known in the art. However, as for the hardening thing of well-known ultraviolet cure type acryl system oligomer, the most are firm conventionally, and there are problems to be fragile, there are the problems that, besides, it is inferior to water resistance in. Thus, rubber elasticity is provided, or be superior to chip resistance, and development of stiffening liquid degeneration copolymer is strong, and is requested by exposure of the ultra-violet ray which, besides, can give hardening thing having water resistance.

A purpose of the invention

The present invention is going to solve problems with prior art such as the above, and rubber elasticity is provided, or be superior to chip resistance and is for the purpose of providing the liquid degeneration copolymer composition which is ultraviolet cure possibility including the liquid degeneration copolymer which, besides, can give hardening thing having water resistance and this liquid degeneration copolymer.

An abstract of invention

Liquid property modification copolymer concerning the present invention is constructed as from an ethylene ingredient unit and α - olefin constituent unit of number of carbon atom 3-20, it is liquid degeneration copolymer having radical presented in formula - X - CR1 = CH2 by side-chain and,

(a) In the expression, R1 is H or CH3, X

Or

It attends, and there is,

(R is - (CH2) - n, and, here, n is 2-20.)

(b) There being mole ratio with an ethylene ingredient unit and a α - olefin ingredient unit in the range of from 20:80 to 80:20,

(c) Content of the - X - CR1 = CH2 basis in the copolymer being 2-80 part by weight per

100 polymer part by weight,

(d) Limiting viscosity $[\eta]$ measured in 135 degrees Celsius decalin of the polymer regards as a thing in a range of 0.01-0.5dl/g, a を characteristic.

In addition, liquid property modification copolymer composition concerning the present invention is characterized by it being from liquid degeneration copolymer such as the above and photoinitiator.

The liquid degeneration copolymer which is ultraviolet cure possibility including liquid property modification copolymer concerning the present invention less than concrete explanation of invention and this liquid degeneration copolymer is explained concretely.

As for the liquid property modification copolymer of the present invention, an ethylene ingredient unit and number of carbon atom do copolymer constructed as from 3-20 α - olefin constituent unit with a basis frame, it is the copolymer that bond succeeded in getting radical presented in formula - X - CR1 = CH2 by this basis frame.

Here, R1 is H or CH3, X

Or

It attends, and there is. In addition, in above formulas, R is - (CH2) - n, and n is 2-20.

The number of carbon atom which is component of liquid property modification copolymer concerning the present invention can lead 3-20 α - olefin constituent unit from α - olefin such as propylene, one - butene, one - hexene, four - carbonyl -1 - pentene, three - carbonyl -1 - pentene, one - octene, one - decene, one - dodecen, one - tetradecene, one - hexadecene, one - octadecene, one - eicosen.

Preferably, even more particularly, preferably there are an ethylene ingredient unit in such a liquid property modification copolymer and mole ratio with α - olefin ingredient unit in the range of from 40:60 to 60:40 for from 30:70 to 70:30 for from 20:80 to 80:20. In addition, 2-80 part by weight is desirable for content of the - X - CR1 = CH2 basis of liquid property modification copolymer concerning the present invention per 100 copolymer part by weight, and, even more particularly, preferably 3-75 part by weight is 5-60 part by weight. Content of the expression - X - CR1 = CH2 basis such as the above is unfavorable so that hardening by ultra-violet ray becomes difficult per 100 copolymer part by weight if more few than two part by weight.

As for the limiting viscosity $[\eta]$ measured in 135 degrees Celsius decalin of liquid property modification copolymer concerning the present invention, it is preferable 0.01-0.5dl/g, and particularly preferably 0.02-0.4dl/g are 0.04-0.35dl/g.

Liquid property modification copolymer concerning the present invention can be prepared by associating radical presented in above-mentioned formula - X - CR1 = CH2 by liquid ethylene / α - olefin copolymer.

The liquid ethylene / α - olefin copolymer which seems to be the above becoming a base of liquid property modification copolymer concerning the present invention can be produced by selecting polymerization condition in accordance with the method that a this application

person suggested to Japanese Patent Laid-Open No. 57-123205 bulletin appropriately.

Two phases of next reaction can be used as such liquid ethylene / α - olefin copolymer for a method to associate radical presented in above-mentioned expression $-X-CR_1=CH_2$.

At first, as the first grade reaction, graft-copolymerization does unsaturated alcohol, unsaturation oxirane compound, unsaturated carboxylic acid or the derivative in the presence of peroxide in the liquid ethylene / α - olefin copolymer.

Subsequently provided graft copolymer can prepare liquid degeneration copolymer of the present invention by performing the second grade reaction reacting a compound presented in expression $Y-CR_1=CH_2$.

When reaction such as the above is performed, for the unsaturated alcohol which can be used, molecular end of number of carbon atom 3-20 such as allyl alcohol, β - methallyl alcohol, cinnamyl alcohol, ウンデシレニルアルコール can exemplify unsaturated alcohol having double bond to be concrete.

For unsaturation oxirane compound, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, allyl glycidyl ether can be exemplified to be concrete.

For unsaturated carboxylic acid, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, tetrahydro phthalic acid, 5,6- bicyclo (2, 2, 1) hept -2 - エン - dicarboxylic acid can be exemplified to be concrete, for unsaturation carboxylic acid derivative, hydroxy acrylate such as maleic anhydride, itaconic acid anhydride, anhydrous citraconic acid, tetrahydro phthalic anhydride, acid anhydride such as 5,6- bicyclo (2, 2, 1) hept -2 - エン - dicarboxylic acid anhydride and two - hydroxy acrylate, two - hydroxy methacrylate can be exemplified for concreteness.

For a compound presented in expression $Y-CR_1=CH_2$, acrylic acid, methacrylic acid, acryloyl chloride, methacryloyl chloride, ant Luc Lloyd, β - metallyl chloride, allyl alcohol, β - methacryl ethyl alcohol, allylamine can be exemplified to be concrete.

The method that a this application person suggested to Japanese Patent Laid-Open No. 61-126120 bulletin can be used on performing the first grade reaction. The second grade reaction can be performed in an existence bottom of absence of solvent or suitable solvent, 20-150 degrees Celsius are usually preferable, and there is reaction temperature in the range of 30-120 degrees Celsius, preferably time to need in reaction is usually from 30 minutes to 3 hours for from 20 minutes to 5 hours. For the solvent which can be applied to the reaction, ether such as hexane, heptane, octane, paraffin series saturation hydrocarbon compound such as decane, benzene, toluene, aromatic system hydrocarbon compound such as xylene, cyclohexane, naphthenic hydrocarbon compound such as methylcyclohexane or acetone, butanone, ketones such as methyl isobutyl ketone, ethyl ether, butyl ether, tetrahydrofuran, dioxane can be exemplified to be concrete. Or these solvent can be used as mixed solvent more than two kinds alone.

When liquid property modification copolymer composition concerning the present invention is explained next, hardening is possible because this liquid degeneration copolymer

composition irradiates ultra-violet ray from the liquid degeneration copolymer which seems to be the above and normal photoinitiator. 0.1-10 normal part by weight is desirable, and a mixture ratio of photoinitiator is 0.3-7 part by weight per 100 liquid property modification copolymer part by weight.

For photoinitiator, 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, one-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, two [4-(methylthio)]-2-carbinyl-phenyl morpholino-1-propanone, two-hydroxy-2-carbinyl-1-phenyl-propane-1-on, one-(four-isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropane-1-on, 2,4-diethyl thioxanthone, two-chloro thioxanthone, 2,4-dimethyl thioxanthone, 3,3-dimethyl-4-methoxy-benzophenone and benzophenone can be exemplified to be concrete, independent, or it is mixed more than two kinds, and these can be used. In addition, photocoagulation accelerator such as the third grade aromatic amine can be used together by a wish.

When liquid property modification copolymer composition concerning the present invention irradiates UV light, it is with gum elastic body, ability superior for use with field such as coating, adhesive, sealing materials is shown.

Liquid degeneration copolymer composition including liquid property modification copolymer concerning the present invention and liquid property modification copolymer is explained by an example concretely, but the present invention is not limited to these example.

Example 1

<The first grade reaction>

Content of ethylene constituent is 50 mol %, and number average molecular weight is 1560, and molecular weight distribution (Mw/Mn) is 1.9, and limiting viscosity $[\eta]$ measured in 135 degrees Celsius decalin is 0.06dl/g, and kinematic viscosity in 100 degrees Celsius puts liquid ethylene propylene copolymer 2,500g that are 146cst in 窒素吹込管, a water-cooled condenser, a thermometer and reactor of 2l of a product made in agitator glass which two drip Rohto was attached to belonging to, nitrogen was substituted for for two hours, and dissolved oxygen was sent.

反応器内温 is raised to 160 degrees Celsius afterwards, was warmed to 60 degrees Celsius by two drip Rohto respectively, and maleic anhydride 460g assumed liquid and di-tert-butyl peroxide 90g could be written for 15 hours, and drip was done. After, after drip completion, having responded more two hours later, it rises so that 反応器内温 suffers from 180 degrees Celsius, decomposition product of unreacting maleic anhydride and diTaha-Chari-butyl peroxide was removed in an under vacuum of 0.5mmHg, and 14.1 maleic anhydride constituent part by weight got the first grade reaction product which did graft-copolymerization per 100 ethylene propylene copolymer part by weight.

<The second grade reaction>

Agitator and water cooling condenser put the first grade reaction product 250g that it is done as discussed above, and was got in reactor of loaded 1l, after having made mixed

solvent of cyclohexane 100ml and dioxane 100ml was put in the reactor, and dissolve the first grade reaction product, allylamine 22.4g are added, it was responded at 50 degrees Celsius for one hour. Solvent is removed at 100-120 degrees Celsius afterwards, the liquid property modification ethylene propylene copolymer which was the second grade reaction product was got.

[η] that was measured in 135 degrees Celsius decalin of provided liquid property modification ethylene propylene copolymer was 0.09dl/g, and the iodine value (JISK 0070) was 34.0gl2/100g sample.

Example 2

Glycidyl methacrylate 60g are used in example 1 in substitution for the maleic anhydride which is chemical reagent of the first staircase reaction, it is performed same as example 1 except that, in addition, dicumyl peroxide 30g were used instead of di-tert-butyl peroxide, per 100 ethylene propylene copolymer part by weight, glycidyl methacrylate constituent 14.5 got the first grade reaction product which did part by weight graft-copolymerization.

Reaction product 250g provided in this way next and allylamine 16.0g are used, manipulation same as the second staircase reaction of example 1 is performed, the liquid degeneration copolymer which had physical property equal to or less than was got.

[η], 0.11dl/g:

It is 24.2gl2/100g sample iodine value

Example 3

Content of an ethylene ingredient is 73 mol %, and number average molecular weight is 4300, and molecular weight distribution (M_w/M_n) is 2.8, and, in example 1, limiting viscosity [η] measured in 135 degrees Celsius decalin uses the ethylene propylene copolymer which is 0.24dl/g as ethylene propylene copolymer of case of the first staircase reaction, instead of maleic anhydride, 700g use two-hydroxyethyl methacrylate, it was performed same as example 1 except that dicumyl peroxide 400g were used instead of again di-tert-butyl peroxide.

After hexane 10l were added into reaction product provided in this way next, and having made dissolve the reaction product, activated clay treatment was put, and reaction product was refined, and, per 100 ethylene propylene copolymer part by weight, two-hydroxyl methacrylate constituent 9.5 got the first grade reaction product which did part by weight graft-copolymerization.

Reaction product 250g provided in this way next and acryloyl chloride 20g are used, at reaction temperature 20 degrees Celsius, manipulation same as the second staircase reaction of example 1 is performed, the liquid degeneration copolymer which had physical property equal to or less than was got.

[η], 0.29dl/g:

It is 14.9gl2/100g sample iodine value

Example 4

2,2- dimethoxy -2 - phenylacetophenone (イルガキュアー # 651, Ciba-Geigy Corporation article of manufacture) 0.1g might be added into liquid property modification copolymer 5g of example 1, and it was mixed with, and liquid degeneration copolymer composition was prepared.

Provided liquid property modification copolymer composition is applied to glass plate, when high pressure mercury lamp (1800mj/cm²) was used over glass plate, and ultraviolet radiation was irradiated for 5 minutes 30 seconds, hardening thing having rubber elasticity was provided.

⑫ 公開特許公報(A)

平1-123812

⑪ Int. Cl.⁴

C 08 F 255/02
 //(C 08 F 255/02
 220:32)
 (C 08 F 255/02
 222:06)

識別記号

MQG

庁内整理番号

7731-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)5月16日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 液状変性共重合体

⑮ 特 願 昭62-282796

⑯ 出 願 昭62(1987)11月9日

⑰ 発 明 者 木 下 立 雄 山口県玖珂郡周東町千束230番地の4
 ⑱ 発 明 者 南 修 治 広島県大竹市御園1丁目2番5号
 ⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

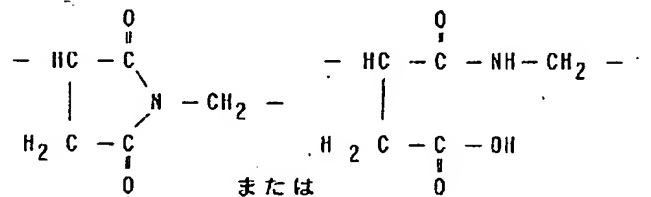
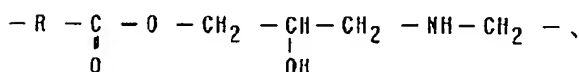
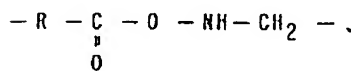
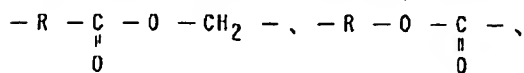
明 細 書

1. 発明の名称

液 状 変 性 共 重 合 体

2. 特許請求の範囲

1) エチレン成分単位と、炭素原子数が3～20のα-オレフィン成分単位とから構成され、側鎖に式-X-CR¹=CH₂で表される基を有する液状変性共重合体であって、

(a) 式中R¹はHまたはCH₃であり、Xは

であり、

(ここで、Rは、-(CH₂)_nであり、nは2～20である。)

(b) エチレン成分単位とα-オレフィン成分単位とのモル比が20:80～80:20の範囲であること、

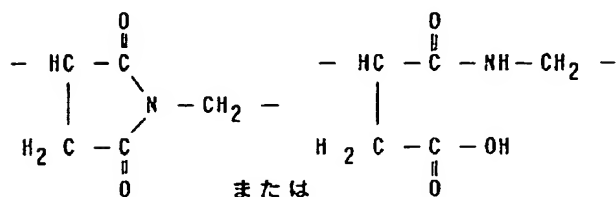
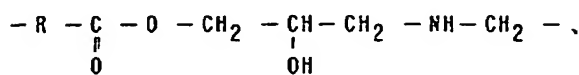
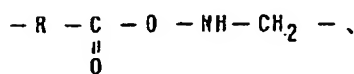
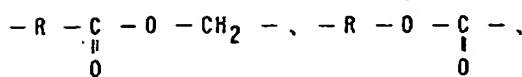
(c) 該共重合体中の-X-CR¹=CH₂基の含有量が、該共重合体100重量部当たり2～80重量部であること、

(d) 該共重合体の135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.01～0.5 dl/gの範囲にあることを特徴とする液状変性共重合体。

2)(I) エチレン成分単位と、炭素原子数が3～20のα-オレフィン成分単位とから構成

され、側鎖に式 $-X-CR^1=CH_2$ で表される基を有する液状変性共重合体であって、

(a) 式中 R^1 はHまたは CH_3 であり、Xは



であり、

(ここで、Rは、 $-(CH_2)_n-$ であり、nは2～20である。)

(b) エチレン成分単位と α -オレフィン成分単位とのモル比が20:80～80:20の範

従来、塗料、接着剤、シーリング材などの分野では、溶剤型のものが主として用いられていたが、近年、労働衛生、大気汚染、悪臭、火災などに対する社会的要求あるいは省エネルギーの観点から、光硬化型特に紫外線硬化型の無溶剤オリゴマーからなる塗料、接着剤あるいはシーリング材の開発が望まれている。

このような紫外線硬化型の塗料、接着剤あるいはシーリング材としては、各種の紫外線硬化型アクリル系オリゴマーが知られている。しかし、従来公知の紫外線硬化型アクリル系オリゴマーの硬化物は、そのほとんどが強く脆いという問題点があり、しかも耐水性にも劣るという問題点がある。従って、ゴム弾性を有するもしくは耐衝撃性に優れ、しかも耐水性を有する硬化物を与える紫外線の照射により硬化する液状変性共重合体の開発が強く要望されている。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、ゴム弾性を有

固であること、

(c) 該共重合体中の $-X-CR^1=CH_2$ 基の含有量が、該共重合体100重量部当り2～80重量部であること、

(d) 該共重合体の135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.01～0.5 dl/gの範囲にある液状変性共重合体と、

(II) 光重合開始剤と、

からなることを特徴とする紫外線硬化可能な液状変性共重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、新規な液状変性共重合体およびこの液状変性共重合体を含む液状変性共重合体組成物に関する。さらに詳細には、塗料、接着剤、シーリング材などの用途に優れた性能を発揮する液状変性共重合体、およびこの液状変性共重合体を含む紫外線照射によって硬化可能な液状変性共重合体組成物に関する。

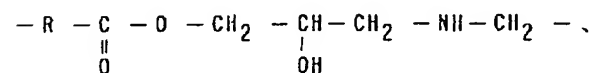
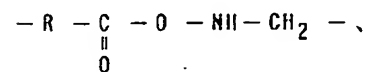
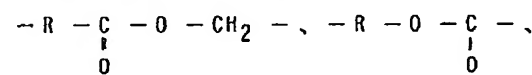
発明の技術的背景ならびにその問題点

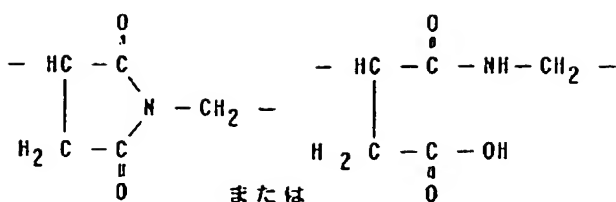
するもしくは耐衝撃性に優れ、しかも耐水性を有する硬化物を与えるような液状変性共重合体およびこの液状変性共重合体を含む紫外線硬化可能な液状変性共重合体組成物を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る液状変性共重合体は、エチレン成分単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィン成分単位とから構成され、側鎖に式 $-X-CR^1=CH_2$ で表される基を有する液状変性共重合体であって、

(a) 式中 R^1 はHまたは CH_3 であり、Xは





であり、

(ここで、Rは、 $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、nは2～20である。)

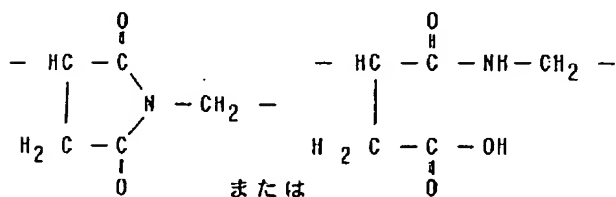
(b) エチレン成分単位と α -オレフィン成分単位とのモル比が20:80～80:20の範囲であること、

(c) 該共重合体中の $-X-\text{CR}^1=\text{CH}_2$ 基の含有量が、該共重合体100重量部当り2～80重量部であること、

(d) 該共重合体の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～0.5 dl/gの範囲にあること、

を特徴としている。

また本発明に係る紫外線硬化可能な液状変性共重合体組成物は、上記のような液状変性重合体と



である。なお上記式中、Rは、 $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、nは2～20である。)

本発明に係る液状変性共重合体の構成成分である炭素原子数が3～20の α -オレフィン成分単位は、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル1-ペンテン、3-メチル1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの α -オレフィンから導くことができる。

このような液状変性共重合体におけるエチレン成分単位と α -オレフィン成分単位とのモル比は、20:80～80:20、好ましくは30:70～70:30、さらに好ましくは40:60～60:40の範囲である。また本発明に係る液状変性共重合体中の $-X-\text{CR}^1=\text{CH}_2$ 基の含有

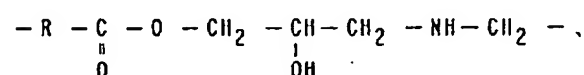
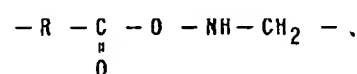
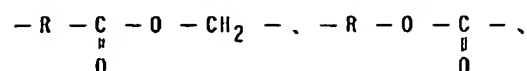
光重合開始剤とからなることを特徴としている。

発明の具体的説明

以下本発明に係る液状変性共重合体およびこの液状変性共重合体を含む紫外線硬化可能な液状変性共重合体組成物について、具体的に説明する。

本発明の液状変性共重合体は、エチレン成分単位と、炭素原子数が3～20の α -オレフィン成分単位とから構成される共重合体を基本骨格とし、この基本骨格に式 $-X-\text{CR}^1=\text{CH}_2$ で表される基を結合せしめた共重合体である。

ここで、 R^1 はHまたは CH_3 であり、Xは



量は、該共重合体100重量部当り2～80重量部好ましくは3～75重量部さらに好ましくは5～60重量部である。上記のような式 $-X-\text{CR}^1=\text{CH}_2$ 基の含有量が、該共重合体100重量部当り2重量部より少ないと、紫外線による硬化が困難となるため好ましくない。

本発明に係る液状変性共重合体の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.01～0.5 dl/g、好ましくは0.02～0.4 dl/g、特に好ましくは0.04～0.35 dl/gである。

本発明に係る液状変性共重合体は、液状のエチレン・ α -オレフィン共重合体に前述の式 $-X-\text{CR}^1=\text{CH}_2$ で表される基を結合させることにより調製することができる。

本発明に係る液状変性共重合体のベースとなる上記のような液状のエチレン・ α -オレフィン共重合体は、本出願人が特開昭57-123205号公報に提案した方法に従い、重合条件を適宜選択することによって製造することができる。

このような液状エチレン・ α -オレフィン共重合体に、前述の式 $-X-CR^1=CH_2$ で表される基を結合させる方法としては、次の2段階の反応を用いることができる。まず第1段階の反応として、上述の液状エチレン・ α -オレフィン共重合体に、不飽和アルコール、不飽和オキシラン化合物、不飽和カルボン酸またはその誘導体を過酸化物の存在下でグラフト共重合する。次いで、得られたグラフト共重合体に、式 $Y-CR^1=CH_2$ で表される化合物を反応させる第2段階の反応を行うことにより、本発明の液状変性共重合体を調製することができる。

上記のような反応を行なう際に用いることのできる不飽和アルコールとしては、具体的には、アリルアルコール、 β -メタクリルアルコール、シンナミルアルコール、ウンデシレニルアルコールなどの炭素数原子数3~20の分子末端に二重結合を有する不飽和アルコールを例示することができる。

不飽和オキシラン化合物としては、具体的には、

アミンなどを例示することができる。

第1段階の反応を行なうに当たっては、本出願人が特開昭61-126120号公報に提案した方法を用いることができる。第2段階の反応は、無溶媒または適当な溶媒の存在下にて行なうことができ、反応温度は、通常20~150℃、好ましくは30~120℃の範囲であり、反応に要する時間は、通常20分~5時間、好ましくは30分~3時間である。該反応に用いることのできる溶媒としては、具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどのパラフィン系飽和炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素化合物、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどのナフテン系炭化水素化合物あるいはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、エチルエーテル、ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類などを例示することができる。これらの溶媒は、単独であるいは2種類以上の混合溶媒として使用することができる。

グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどを例示することができる。

不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビシクロ(2,2,1)ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などを例示することができ、不飽和カルボン酸誘導体としては、具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ(2,2,1)ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などの酸無水物および、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレートなどのヒドロキシアクリレートを例示することができる。

式 $Y-CR^1=CH_2$ で表される化合物としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロイルクロリド、メタクリロイルクロリド、アリルクロリド、 β -メタリルクロリド、アリルアルコール、 β -メタクリルアルコール、アリル

次に本発明に係る液状変性共重合体組成物について説明すると、この液状変性共重合体組成物は、上記のような液状変性共重合体と、通常の光重合開始剤とからなり、紫外線を照射することにより硬化が可能である。光重合開始剤の混合割合は、該液状変性共重合体100重量部当り、通常0.1~10重量部、好ましくは0.3~7重量部である。

光重合開始剤としては、具体的には、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、3,3-ジメチル-4-メトキシ-ベンゾフェノンおよびベンゾフェノンなどを例示することができ、これらは単独であるいは2種類以上混合して使用することが

できる。また、所望により芳香族第3級アミンなどの光硬化促進剤を併用することができる。

本発明に係る液状変性共重合体組成物には、上記光重合開始剤および光硬化促進剤の他に、顔料、充填剤、補強材などを混合することができる。

本発明に係る液状変性共重合体組成物は、紫外線を照射するとゴム弾性体となり、塗料、接着剤、シーリング材などの分野の用途に優れた性能を発揮する。

本発明に係る液状変性共重合体および液状変性共重合体を含む液状変性共重合体組成物を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

<第1段階の反応>

窒素吹込管、水冷コンデンサー、温度計および滴下ロート2個が装着された攪拌機付ガラス製の2ℓの反応器に、エチレン成分の含有量が50モル%であり、数平均分子量が1560であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.9であり、135

℃で測定した極限粘度[η]が0.06 dl/gであり、100℃における動粘度が146 cstである液状エチレン・プロピレン共重合体2500gを入れ、2時間窒素置換を行い溶存酸素を追い出した。

その後、反応器内温を160℃に昇温し、2個の滴下ロートから、それぞれ60℃に加温され液状とされた無水マレイン酸460gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド90gを15時間かけて滴下した。滴下完了後、さらに2時間後反応を行なった後、反応器内温が180℃になるように昇温し、0.5 mm Hgの減圧下に未反応無水マレイン酸およびジ・ターシャリーブチルペルオキシドの分解物を除去して、エチレン・プロピレン共重合体100重量部当り無水マレイン酸成分14.1重量部がグラフト共重合した第1段階反応生成物を得た。

℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.06 dl/gであり、100℃における動粘度が146 cstである液状エチレン・プロピレン共重合体2500gを入れ、2時間窒素置換を行い溶存酸素を追い出した。

その後、反応器内温を160℃に昇温し、2個の滴下ロートから、それぞれ60℃に加温され液状とされた無水マレイン酸460gおよびジ-tert-ブチルペルオキシド90gを15時間かけて滴下した。滴下完了後、さらに2時間後反応を行なった後、反応器内温が180℃になるように昇温し、0.5 mm Hgの減圧下に未反応無水マレイン酸およびジ・ターシャリーブチルペルオキシドの分解物を除去して、エチレン・プロピレン共重合体100重量部当り無水マレイン酸成分14.1重量部がグラフト共重合した第1段階反応生成物を得た。

<第2段階の反応>

上記のようにして得た第1段階反応生成物250gを、攪拌機および水冷コンデンサーが装

着された1ℓの反応器に入れ、シクロヘキサン100mlおよびジオキサン100mlの混合溶媒を該反応器に入れて第1段階反応生成物を溶解させた後、アリルアミン22.4gを加え、50℃にて1時間反応を行なった。その後100~120℃にて溶媒を除去し、第2段階反応生成物である液状変性エチレン・プロピレン共重合体を得た。

得られた液状変性エチレン・プロピレン共重合体の135℃デカリン中で測定した[η]は0.09 dl/gであり、ヨウ素価(JIS K 0070)は34.0 g I₂/100gサンプルであった。

実施例2

実施例1において、第1段階反応の試薬である無水マレイン酸の代わりに、グリシジルメタクリレート60gを用い、またジ-tert-ブチルペルオキシドの代わりにジクミルペルオキシド30gを用いた以外は、実施例1と同様に行ない、エチレン・プロピレン共重合体100重量部当り、グリシジルメタクリレート成分が14.5重量部グラフト共重合した第1段階反応生成物を得た。

次に、このようにして得られた反応生成物250gおよびアリルアミン16.0gを用い、実施例1の第2段階反応と同様の操作を行い、以下の物性を持った液状変性共重合体を得た。

[η]: 0.11 dl/g、

ヨウ素価: 24.2 g I₂/100g サンプル

実施例3

実施例1において、第1段階反応の際のエチレン・プロピレン共重合体として、エチレン成分の含有量が73モル%であり、数平均分子量が4300であり、分子量分布(Mw/Mn)が2.8であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.24 dl/gであるエチレン・プロピレン共重合体を用い、無水マレイン酸の代わりに、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを700g用い、またジ-tert-ブチルペルオキシドの代わりにジクミルペルオキシド400gを用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

次にこのようにして得られた反応生成物にヘキ

サン10ℓを加えて、該反応生成物を溶解させた後、活性白土処理を施して反応生成物を精製して、エチレン・プロピレン共重合体100重量部当り、2-ヒドロキシメタクリレート成分が9.5重量部グラフト共重合した第1段階反応生成物を得た。

次に、このようにして得られた反応生成物250gおよびアクリロイルクロリド20gを用い、反応温度20℃にて、実施例1の第2段階反応と同様の操作を行い、以下の物性を持った液状変性共重合体を得た。

[η]: 0.29 dl/g、

ヨウ素価: 14.9 g I₂/100g サンプル

実施例4

実施例1の液状変性共重合体5gに2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(イルガキュアー#651:チバガイギー社製品)0.1gを加えてよく混合して液状変性共重合体組成物を調製した。

得られた液状変性共重合体組成物をガラス板に塗布し、ガラス板越しに高圧水銀ランプ

(1800mj/cm²)を用いて、5分30秒間紫外光を照射すると、ゴム弾性を有する硬化物が得られた。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎